

# MAGNETITE-IRON COMPOSITE POWDER, MIXTURE OF MAGNETITE- IRON COMPOSITE POWDER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, CLEANING METHOD FOR CONTAMINATED SOIL, WATER AND GAS AND WAVE ABSORBER

Patent number: JP2002317202

Publication date: 2002-10-31

Inventor: OZAKI YUKIKO; UENOSONO SATOSHI; NAKAMARU HIROKI; NAKAMURA YUKIKO; TAKAGI SHIGEAKI; UNAMI SHIGERU; SAITO SHINGO

Applicant: KAWASAKI STEEL CORP

Classification:

- international: B22F1/00; B09B3/00; B09C1/02; B09C1/08; B22F1/02; B22F9/22; C01G49/08; C02F1/58; C02F1/70; H05K9/00

- european:

Application number: JP20010366521 20011130

Priority number(s):

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2002317202

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide magnetite-iron composite powder which has high dehalogenation capacity from an organic halogen compound, and further has excellent magnetic properties in a high frequency zone, a production method therefor, a method for cleaning contaminated soil or the like by using the composite powder, and a wave absorber.

**SOLUTION:** The magnetite-iron composite powder contains magnetite in which the intensity ratio of X-ray diffraction to  $\alpha$ -Fe is 0.001 to 50, and in which the average primary grain size is 0.1 to 10  $\mu m$  (inclusive of the ones in which nonferrous inorganic compound fine powder is stuck to the surface of the composite powder, or composite powder is stuck to the surface of the fine powder of a nonferrous inorganic compound). In the production method for the composite power, hematite is reduced in the presence or nonpresence of nonferrous inorganic compound powder, and is, if required, further oxidized. The cleaning method for contaminated soil, water and gas is performed by bringing the composite powder into contact with them. Further, the wave absorber is obtained by molding the composite powder with a resin or the like.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-317202

(P2002-317202A)

(43)公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	S 4 D 0 0 4
			W 4 D 0 3 8
B 0 9 B 3/00	Z A B	1/02	D 4 D 0 5 0
B 0 9 C 1/02			E 4 G 0 0 2
1/08		9/22	A 4 K 0 1 7
審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-366521(P2001-366521)	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22) 出願日	平成13年11月30日 (2001. 11. 30)	(72) 発明者	尾崎 由紀子 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-364966 (P2000-364966)	(72) 発明者	上ノ菌 聰 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
(32) 優先日	平成12年11月30日 (2000. 11. 30)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-38957 (P2001-38957)		
(32) 優先日	平成13年2月15日 (2001. 2. 15)		
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-38954 (P2001-38954)		
(32) 優先日	平成13年2月15日 (2001. 2. 15)		
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネタイトー鉄複合粉末、マグネタイトー鉄複合粉末混合物およびその製造方法、ならびに汚染された土壤、水、ガスの浄化方法と電波吸収体

(57) 【要約】

【課題】有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン能力が高く、また、高周波帯における磁性特性に優れたマグネタイトー鉄複合粉末とその製造方法、およびその複合粉末を用いて汚染土壤などを浄化する方法と電波吸収体の提供。

【課題手段】 $\alpha - Fe$ に対するX線回折の強度比が0.001~5.0であるマグネタイトを含有し、平均一次粒径が0.1~10  $\mu m$ であるマグネタイトー鉄複合粉末（複合粉末の表面に非鉄無機化合物微細粉末が付着し、または、複合粉末が非鉄無機化合物の小粉末の表面に付着してなるものを含む）。ヘマタイトを非鉄無機化合物粉末の存在下または不存在下で還元し、必要によりさらに酸化する該複合粉末の製造方法。該複合粉末を汚染された土壤、水、ガスと接触させることにより浄化する方法、また該複合粉末を樹脂等で成形した電波吸収体。

特許出願  
登録記録  
件番号付

(2) 002-317202 (P 2002-31 JL8)

【特許請求の範囲】

【請求項1】マグネタイトを含有し、平均一次粒径が $0.01\sim10\mu m$ であることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末。

【請求項2】 $\alpha-Fe$ に対するマグネタイトのX線回折の強度比が $0.001\sim50$ であることを特徴とする請求項1に記載のマグネタイトー鉄複合粉末。

【請求項3】前記マグネタイトー鉄複合粉末が、ニッケルを含有することを特徴とする請求項1または2に記載のマグネタイトー鉄複合粉末。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載のマグネタイトー鉄複合粉末と非鉄無機化合物粉末を含有することを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末混合物。

【請求項5】平均一次粒径が $0.1\mu m$ 以下の非鉄無機化合物粉末が、前記マグネタイトー鉄複合粉末の表面に付着してなることを特徴とする請求項4に記載のマグネタイトー鉄複合粉末混合物。

【請求項6】前記マグネタイトー鉄複合粉末が、平均一次粒径が $1\mu m$ 以上、 $100\mu m$ 以下の非鉄無機化合物粉末の表面に付着してなることを特徴とする請求項4に記載のマグネタイトー鉄複合粉末混合物。

【請求項7】前記マグネタイトー鉄複合粉末および平均一次粒径が $0.1\mu m$ 以下の非鉄無機化合物粉末が、平均一次粒径が $1\mu m$ 以上、 $100\mu m$ 以下の非鉄無機化合物粉末の表面に付着してなることを特徴とする請求項4に記載のマグネタイトー鉄複合粉末混合物。

【請求項8】平均一次粒径が $0.01\sim10\mu m$ のヘマタイト粉末を還元性ガス中で加熱し、還元する際に、ヘマタイト粉末の還元を途中で停止し、粉末にマグネタイトを含有せしめることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末の製造方法。

【請求項9】非鉄無機化合物粉末の存在下で、平均一次粒径が $0.01\sim10\mu m$ のヘマタイト粉末を還元性ガス中で加熱し、還元する際に、ヘマタイト粉末の還元を途中で停止し、粉末にマグネタイトを含有せしめることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末の製造方法。

【請求項10】平均一次粒径が $0.01\sim10\mu m$ のヘマタイト粉末を還元性ガス中で加熱し、ヘマタイト粉末の還元を完了した後、酸素含有ガスで表面を酸化して、粉末にマグネタイトを含有せしめることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末の製造方法。

【請求項11】非鉄無機化合物粉末の存在下で、平均一次粒径が $0.01\sim10\mu m$ のヘマタイト粉末を還元性ガス中で加熱し、ヘマタイト粉末の還元を完了した後、酸素含有ガスで表面を酸化して、粉末にマグネタイトを含有せしめることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末混合物の製造方法。

【請求項12】請求項1～3のいずれかに記載のマグネタイトー鉄複合粉末または請求項4～7のいずれかに記

載のマグネタイトー鉄複合粉末混合物を、有機ハロゲン化合物で汚染された土壤、水およびガスの少なくとも一つと接触させて、有機ハロゲン化合物を分解することを特徴とする汚染された土壤、水、ガスの浄化方法。

【請求項13】請求項1～3のいずれかに記載のマグネタイトー鉄複合粉末または請求項4～7のいずれかに記載のマグネタイトー鉄複合粉末混合物と、ゴムおよび/または樹脂を混合し、成形してなることを特徴とする電波吸収体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネタイトー鉄複合粉末、マグネタイトー鉄複合粉末混合物およびその製造方法、ならびにマグネタイトー鉄複合粉末の還元作用を利用した、汚染された土壤、水またはガスの浄化方法と、マグネタイトー鉄複合粉末の磁性を利用して電波吸収体に関する。

【0002】

【従来の技術】微細な鉄粉は、粉末冶金、圧粉磁心や電波吸収体などの磁性体材料、触媒、食品添加物、酸化防止剤、複写機トナー用キャリア、土壤などの浄化などに利用されている。微細な鉄粉とその利用の一端である、該鉄粉を還元剤として用いる土壤などの浄化方法、および該鉄粉の磁性特性を利用する電波吸収体についての従来技術を下記する。

【0003】【第一の従来技術／還元剤】有機ハロゲン化合物により汚染された土壤、地下水を無害化する方法は、(1)汚染土壤、汚染地下水を現状維持したまま処理する方法(原位置分解法)、(2)汚染土壤中の気体または汚染地下水を一旦地上に引き上げて処理する方法(原位置抽出後処理法)、(3)汚染土壤を掘削して処理する方法(掘削除去法)に分類される。

【0004】従来から、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンを行い、無害化するに際し、鉄粉を還元剤として用いる方法が提案されている。例えば、土壤内に鉄粉分散層を形成し、これに地下水等を接触させ、有機ハロゲン化合物を無害化する土壤および土壤水分の浄化方法(特表平5-501520号公報、特開平10-263522号公報)や、土壤または掘削した土壤に鉄粉を添加混合して、有機塩素系化合物を分解して土壤を浄化する方法(特開平11-235577号公報)が提案されている。

【0005】前者の公報における鉄粉は、鉄切断過程で生じる屑鉄などを使用するものであり、鉄粉の成分、組織を有機ハロゲン化合物の還元剤に適するように制御できないため、その効果が不十分であった。また、前者の公報には、土壤中の酸素により鉄表面に酸化物が生成し、鉄粉の還元力が低下することが記載され、そのためには、還元性物質を土壤中に散布して、鉄粉近傍の脱酸素を図ることが記載されている。つまり、鉄粉は還元力の

持続性に問題があることが示されている。

【0006】後者の方法では、炭素を0.1重量%以上含有し、比表面積が $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上で、 $150\mu\text{m}$ のふるい通過分が50重量%以上の粒度である、結晶構造としてパーライト組織を有する海綿鉄が使用されているが、成分が最適化されていないため、脱ハロゲン化が十分でない場合があった。

【0007】また、排水中のリン化合物を効率よく除去できる鉄粉として、リン、イオウまたはホウ素を0.020～0.5重量%含有する鉄粉が提案されている（特開平12-80401号公報）。該鉄粉は特定元素を微量含有するために、排水への鉄の溶出速度が早く、リン化合物の除去性能が高い。しかしながら、その狙いとする効果は鉄の溶出速度を速めることで、排水中のリン除去を促進することである。すなわち、溶出した鉄イオンと排水中のリンとの間で溶解度積の小さいリン酸鉄などの難溶性の化合物を形成させて、排水中のリンを沈殿除去するものであり、鉄表面で有害物質を還元分解する技術とは、利用する化学反応が原理的に全く異なるものである。また、該公報には土壤、地下水への適用が記載されていない。

【0008】さらに、土壤および/または地下水中の有機塩素化合物を効率よく除去できる鉄粉として、銅を0.1～10重量%含有する鉄粉が提案されている（特開2000-5740号公報）。しかし、銅は有害金属であり、二次汚染の危険性がある。

【0009】上記いずれの鉄粉も、基本的には0価の鉄( $\text{Fe}^0$ )を主成分としており、有機ハロゲン化合物の分解能力が不十分であった。また、従来平均一次粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の鉄粉は入手困難であり、上記用途には、平均一次粒径が $80\mu\text{m}$ 程度の大粒径のものが使用されていた。鉄粉が大粒径であるため、土壤、地下水系への分散が困難である上、比表面積が小さいため、有機ハロゲン化合物の分解効率が不十分であるという問題もあった。

【0010】【第二の従来技術／磁性材料】一方、電子機器、通信機器に用いられる磁性材料としては、カルボニル鉄を還元して得たカルボニル鉄粉や、ゲートサイト鉄（針状酸化鉄）を還元して得た針状鉄などが広く用いられているが、近年、電子機器、通信機器の発達に伴なって、高周波帯で機能を発揮する磁性材料のニーズが高まっている。

【0011】カルボニル鉄粉は粒径が数 $\mu\text{m}$ 程度の粉末で、粒子が比較的大きいので、周波数が増加すると透磁率が低下する。そのため、GHzの高周波帯では、ノイズフィルターや電波吸収体などに使用することができない。また、針状鉄は粒径が $0.1\mu\text{m}$ 程度の粉末で、粒径が小さいものの、凝集し易いので、実質的には粒径が大きくなり、上記カルボニル鉄粉と同様に用途が制限される。さらに、カルボニル鉄やゲートサイト鉄は大量生

産の技術が確立しておらず、高価であるから、カルボニル鉄粉や針状鉄の製造コストも上昇するという問題があった。

【0012】特にGHzの高周波帯で使用する電波吸収体に限定すると、Fe-Si合金粉、センダスト粉、ステンレス鋼粉などを扁平に加工した扁平粉末を樹脂に混合して、成形してなるシートが使用されている。しかし、これらの扁平粉末は、素材となる粉末が高価である上に、扁平に加工する費用も嵩むので、電波吸収体の製造コストが上昇する問題があった。

【0013】また、帶鋼の酸洗装置より回収して得た酸化鉄を水素ガス還元して、不純物および酸化膜の少ない還元鉄粉を製造する方法が提案されている（特開平1-136910号公報）。しかしながら、得られた純鉄の微細な粒子（粒径 $0.1\sim3.0\mu\text{m}$ ）は、大気中では直ちに酸化され、発熱による自己燃焼という問題があった。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】【第一の課題／還元剤】一般に、排水の場合より汚染源の特定が困難な地下水の場合は、一段と重大な被害をもたらすことがあるので、汚染地下水の迅速な無害化、還元剤の活性の持続等の要求が一層強い。また土壤中、空気中には、排水、地下水の場合と異なり、気体の有機ハロゲン化合物が存在するので、これの効率的な無害化方法の確立が求められている。そこで、本発明では有機ハロゲン化合物を迅速に分解する方法と、これに適した微細な複合鉄粉を提供することを目的としている。

【0015】【第二の課題／磁性材料】また、本発明は、第二の従来技術で説明したような問題を解消し、高周波帯で機能を発揮できる安価な磁性材料であり、大気中でも酸化、発熱がしない複合磁性鉄粉とその製造方法、およびそれを用いた電波吸収体を提供することを目的としている。すなわち、本発明は、還元作用などの反応性に優れ、あるいは高周波領域において優れた磁気特性を有する微細で安定な複合鉄粉とその製造方法を提供することが目的である。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】上記二つの目的は、本発明者が、酸化鉄の還元により、従来の微細な鉄粉とは異なる成分を含有し、異なる構造を有する複合鉄粉を製造し、これの特性を見出したことに基づく下記の発明により達成される。

【0017】第一の発明は、マグネタイトを含有し、平均一次粒径が $0.01\sim10\mu\text{m}$ であることを特徴とするマグネタイト-鉄複合粉末である。

【0018】好ましい第一の発明は、 $\alpha$ -Feに対するマグネタイトのX線回折の強度比が $0.001\sim50$ であり、前記マグネタイト-鉄複合粉末が、ニッケルを含有する。なお第一の発明のマグネタイト-鉄複合粉末を

単に複合粉末とも称す。

【0019】第二の発明は、第一の発明のマグネタイトー鉄複合粉末と非鉄無機化合物粉末を含有することを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末混合物である。

【0020】第二の発明の第一の好適態様は、平均一次粒径が0.1μm以下の非鉄無機化合物粉末が、前記マグネタイトー鉄複合粉末の表面に付着してなることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末混合物である。

【0021】第二の発明の第二の好適態様は、前記マグネタイトー鉄複合粉末が、平均一次粒径が1μm以上、100μm以下の非鉄無機化合物粉末の表面に付着してなることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末混合物である。

【0022】第二の発明の第三の好適態様は、前記マグネタイトー鉄複合粉末および平均一次粒径が0.1μm以下の非鉄無機化合物粉末が、平均一次粒径が1μm以上、100μm以下の非鉄無機化合物粉末の表面に付着してなることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末混合物である。なお、第二の発明のマグネタイトー鉄複合粉末混合物を単に複合粉末混合物とも称す。

【0023】好ましくは、前記非鉄無機化合物粉末が、ケイ酸塩および／または炭素化合物であり、さらに好ましくは、前記した平均一次粒径が0.1μm以下の非鉄無機化合物粉末が、平均一次粒径が0.1μm以下のケイ酸塩および／または炭素化合物であり、前記した平均一次粒径が1μm以上、100μm以下の非鉄無機化合物粉末が、平均一次粒径が1μm以上、100μm以下のケイ酸塩および／または黒鉛の場合である。なお、前記した平均一次粒径が0.1μm以下の非鉄無機化合物粉末を極微粉末と称することがあり、前記した平均一次粒径が1μm以上、100μm以下の非鉄無機化合物粉末を小粉末と称することがある。

【0024】特に複合粉末混合物の磁性特性を重視する場合には、前記非鉄無機化合物粉末が、比誘電率が2超である誘電体粉末であるのが好ましい。

【0025】前記誘電体粉末は、その標準自由エネルギーが、ヘマタイトの標準自由エネルギーより小さいものであるのが好ましい。

【0026】さらに前記誘電体粉末が、酸化チタン粉末、酸化ケイ素粉末および酸化アルミニウム粉末のうちの少なくとも一種であるのが好ましい。

【0027】第三の発明は、平均一次粒径が0.01～10μmのヘマタイト粉末を還元性ガス中で加熱し、還元する際に、ヘマタイト粉末の還元を途中で停止し、粉末にマグネタイトを含有せしめることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末の製造方法である。

【0028】第四の発明は、非鉄無機化合物粉末の存在下で、平均一次粒径が0.01～10μmのヘマタイト粉末を還元性ガス中で加熱し、還元する際に、ヘマタイト粉末の還元を途中で停止し、粉末にマグネタイトを含

有せしめることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末混合物の製造方法である。なお、前記したヘマタイト粉末の還元を途中で停止するとは、還元によって生成する水の発生中に還元処理を停止することを言う。

【0029】また、第五の発明は、平均一次粒径が0.01～10μmのヘマタイト粉末を還元性ガス中で加熱し、ヘマタイト粉末の還元を完了した後、酸素含有ガスで表面を酸化して、粉末にマグネタイトを含有せしめることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末の製造方法である。

【0030】第六の発明は、非鉄無機化合物粉末の存在下で、平均一次粒径が0.01～10μmのヘマタイト粉末を還元性ガス中で加熱し、ヘマタイト粉末の還元を完了した後、酸素含有ガスで表面を酸化して、粉末にマグネタイトを含有せしめることを特徴とするマグネタイトー鉄複合粉末混合物の製造方法である。なお、前記したヘマタイト粉末の還元を途中で停止するとは、還元によって生成する水の発生中に還元処理を停止することを言う。

【0031】第三～第六の発明において、 $\alpha$ -Feに対するマグネタイトのX線回折の強度比が0.001～50であることが好ましく、前記還元性ガスは水素ガス、または一酸化炭素ガスが好ましく、これらの混合ガス、またはさらにメタンやエタンなどの炭化水素ガスを含んでいてもよい。さらに、第三～第六の発明のマグネタイトー鉄複合粉末として、ニッケルを含有するものを用いるのが好ましい。

【0032】第四の発明、第六の発明においては、前記非鉄無機化合物粉末が、ケイ酸塩および／または炭素化合物であることが好ましい。また、第四の発明、第六の発明においては、前記非鉄無機化合物粉末が、平均一次粒径が0.1μm以下の非鉄無機化合物粉末および／または平均一次粒径が1μm以上、100μm以下の非鉄無機化合物粉末であることが好ましく、また、前記平均一次粒径が0.1μm以下の非鉄無機化合物粉末がケイ酸塩および／または炭素化合物であり、前記平均一次粒径が1μm以上、100μm以下の非鉄無機化合物粉末がケイ酸塩および／または炭素化合物であることが好ましい。

【0033】また前記非鉄無機化合物粉末として、比誘電率が2超である誘電体粉末を用いるのが好ましい。

【0034】また前記誘電体の標準自由エネルギーが、酸化鉄の標準自由エネルギーより小さいものを用いるのが好ましい。

【0035】また前記誘電体粉末として、酸化チタン粉末、酸化ケイ素粉末および酸化アルミニウム粉末のうちの少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0036】また前記ヘマタイト粉末がニッケルを含有するものを用いるのが好ましい。

【0037】また還元ガスが水素または一酸化炭素であ

るのが好ましい。

【0038】第七の発明は、第一の発明のマグネタイトー鉄複合粉末または第二の発明のマグネタイトー鉄複合粉末混合物を、有機ハロゲン化合物で汚染された土壤、水およびガスの少なくとも一つと接触させて、有機ハロゲン化合物を分解することを特徴とする汚染された土壤、水、ガスの浄化方法である。

【0039】第八の発明は、第一の発明のマグネタイトー鉄複合粉末または第二の発明のマグネタイトー鉄複合粉末混合物を、樹脂および/またはゴムと混合し、成形してなる電磁波吸収体である。

【0040】該樹脂は熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂であるのが好ましい。

#### 【0041】

【発明の実施の形態】〔土壤などの有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン〕本発明者は、従来の鉄粉粒子において、鉄とともにマグネタイト相を共存させると、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン（還元）が促進され、有機ハロゲン化合物の無害化が促進されることを見い出し、本発明を完成するに至ったのである。したがって、本発明は表面の一部または全部にマグネタイトが露出した、一次粒径が $0.01\text{--}10\mu\text{m}$ のマグネタイトー鉄複合粉末

（以下、単に複合粉末とも称す）である。この複合粉末が有効な理由は、いまだ完全に解明された訳ではないが、マグネタイト相が鉄粉の表面に露出し、かつ鉄と接合界面を持って共存すると、露出したマグネタイト相の表面が、局部カソードとして作用することにより局部電池反応を促進しているためと推定される。なお、粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）で観察して測定した値である。

【0042】すなわち、複合粉末表面近傍に、アノードとカソードが形成され、アノードでは鉄の酸化が、カソードでは有機ハロゲン化合物の還元が対になって起こる（局部電池反応）。該局部電池反応において、アノード・カソード間で電子の授受が行われる。したがって、局部カソードとして機能する相は、電気伝導性を有することが必須である。該還元により、脱ハロゲンされた有機化合物が生成されるため、汚染された土壤、地下水などの水、空気などのガスの浄化がなるものと推定される。

【0043】本発明の複合粉末はフェライト相単相であるのが好ましいが、オーステナイト相が $50\text{質量\%}$ 以下含有していてもよい。複合粉末の耐食性を向上させるため、フェライト相にニッケルを含有させることが好ましい。ニッケルの含有量は複合粉末の $50\text{質量\%}$ 以下であり、好ましくは $5\text{--}10\text{質量\%}$ である。

【0044】本発明の複合粉末は、その平均一次粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが、鉄粉の比表面積を大きくでき、しいては有機ハロゲン化合物の還元能力を増大できることから重要である。平均一次粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると比表面積が低下し、前記還元能力が減少する。一

方、平均一次粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、粒子間の付着力が増大し、粒子相互が凝集し、有機ハロゲン化合物の分解の場となる水や土への分散性が低下する。好ましいのは $0.1\text{--}10\mu\text{m}$ であり、特に好ましいのは $0.2\text{--}0.8\mu\text{m}$ である。

【0045】本発明の複合粉末の磁性特性を活用する場合には、複合粉末が凝集していてもよく、特に鎖状に連結し、細長くなっているものが、磁性体としての異方性が強くなり、高周波域での透磁率が高くなるためと推考される。磁性体として使用する場合の複合粉末の平均一次粒径は $0.05\text{--}3\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.1\text{--}1\mu\text{m}$ であるとさらに好ましい。

【0046】本発明の複合粉末中のマグネタイト相は、粒子内部に存在しても、粒子表面を被覆する形態で存在しても差し支えないが、有機ハロゲン化合物の還元を目的とする場合は、局部カソードとなるマグネタイト相が複合粉末表面に露出することが好ましい。複合粉末中のマグネタイト相の存在量は、X線回折による、 $\alpha\text{-Fe}$ に対するマグネタイトの回折強度比が $0.001\text{--}50$ の範囲である。より好ましくは $0.01\text{--}50$ である。 $0.001$ 未満であると、マグネタイト相による、還元の促進効果が低下し、 $50$ を超えると、表面に露出する鉄の比率が低下し、同じく還元能力が低下する。

【0047】本発明の複合粉末は、酸化鉄としてマグネタイト（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）の他に、ウスタイト（ $\text{FeO}$ ）を含有していてもよい。また、後述する極微粉末、あるいは小粉末の非鉄無機化合物中の元素の一部がマグネタイト中の鉄の一部を置換した形態の酸化鉄を含有しても差し支えない。

【0048】本発明の複合粉末の製造原料となる酸化鉄（ヘマタイト； $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）は例えば、塩化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄などの水溶液の噴霧焙焼によって製造される。焙焼条件を調整することにより、平均一次粒径が $0.01\text{--}10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\text{--}1\mu\text{m}$ の酸化鉄粉を製造することができる。酸化鉄粉の平均一次粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、粒径が大きいため、複合粉末として用いた場合、高周波帶では透磁率が低下するので磁性材料として使用できない。また、平均一次粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満となるとゴムや樹脂への分散性が悪くなり、電波吸収体などへの成形性が低下する。

【0049】 $\text{Ni}$ 換算値で $50\text{質量\%}$ を超える $\text{Ni}$ 含有量のヘマタイトを還元して得た複合粉末は、高周波帶で磁性材料として使用できなくなるので、ヘマタイトのニッケル含有量は $50\text{質量\%}$ 以下であるのが好ましい。なお、鉄粉が純鉄粉であっても、複合粉末が $\text{GHz}$ の高周波帶で常に安定した透磁率や誘電率を維持することができる。

【0050】本発明の複合粉末は、加熱還元時に焼結する傾向があるので、複合粉末の表面に非鉄無機化合物の極微粉末を付着させて、製造時の加熱による焼結を防止

し、活性面の減少を阻止するのが好ましい。極微粉末は複合粉末に10質量%以下、好ましくは1~5質量%の割合で付着または混合される。10質量%を超えると複合粉末の活性面を減少することになるので好ましくない。

【0051】極微粉末である非鉄無機化合物は、ケイ酸塩や炭素化合物などが好ましい。ケイ酸塩としてはコロイダルシリカ、ヒュームドシリカなどが好適であり、定着性に優れる点からコロイダルシリカが特に好ましい。炭素化合物としては黒鉛、カーボンブラックなどが好適である。カーボンブラックは非晶質であっても黒鉛化物であっても良い。これら好適例を併用することもできる。極微粉末の平均一次粒径が0.1μmを超えると、複合粉末の間隙に粒子が均一に分散せず、製造工程の加熱時に焼結しやすい。好ましい平均一次粒径は0.05~0.1μmである。

【0052】また、本発明の複合粉末の焼結・凝集を防止し、活性面の減少を阻止するために、複合粉末を、非鉄無機化合物の平均一次粒径1μm以上、100μm以下、好ましくは1~80μm、特に好ましくは3~50μmである小粉末の表面に付着させるか混合することが好ましい。小粉末の平均一次粒径が1μm未満であると、小粉末相互が凝集し、複合粉末が付着しにくく、あるいは混合しにくく、100μmを超えると有機ハロゲン化合物の還元を目的とした用途では土壤への分散などのハンドリングが困難となる。小粉末は複合粉末に10~80質量%、好ましくは30~60質量%の割合で付着または混合される。10質量%未満では複合粉末の凝集があり、80質量%を超えると実質的に有機ハロゲン化合物の還元に寄与する複合粉末の量が減少し、有機ハロゲン化合物の還元力が低下するので好ましくない。

【0053】小粉末である非鉄無機化合物は、ケイ酸塩や炭素化合物などである。ケイ酸塩としては酸化ケイ素、ゼオライト、製鋼副産物粉碎粉などが好ましい。製鋼副産物粉碎粉としてはフライアッシュ粉末、スラグ粉末などが好適である。炭素化合物としては黒鉛が好ましく、黒鉛は天然品でも、人造品でも良い。黒鉛は鉄との界面を活性サイトにする作用がある。これら好適例を併用することもできる。

【0054】本発明においては、複合粉末と極微粉末を小粉末の表面に付着させてもよい。複合粉末と極微粉末との付着も、複合粉末と小粉末との付着も、後述する加熱還元の際の原子の固相拡散を伴う接合であり、容器などに充填したり、地下に埋設しても界面剥離することはない。なお、本発明の複合粉末、極微粉末、小粉末は複数の粒子が凝集したものであっても構わない。

【0055】複合粉末がGHzの高周波域で常に安定した透磁率を維持するために、極微粉末および/または小粉末の非鉄無機化合物として、比誘電率が2超である誘電体粉末を用いるのが好ましく、比誘電率が5~15の

誘電体粉末を用いるのがより好ましい。誘電体の比誘電率が2以下では、誘電特性が劣化する。誘電体は0.1μm以下として複合粉末表面に付着させるか、1μm以上、100μm以下として複合粉末と混合、あるいは誘電体表面に複合粉末を付着させることが好ましい。

【0056】誘電体は、その標準自由エネルギーがヘマタイトの標準自由エネルギー以上の場合、ヘマタイトなどの酸化鉄より還元され易くなる。そのため、ヘマタイト粉末と誘電体粉末とを還元したときに、ヘマタイトの還元が進み難く、飽和磁化が高くならないため、高周波域で磁性材料として使用できなくなる。したがって、誘電体の標準自由エネルギーは、ヘマタイトの標準自由エネルギーより小さいことが好ましい。

【0057】誘電体粉末は酸化物粉末であることが好ましく、酸化アルミニウム粉末、アナターゼ型酸化チタン粉末、コロイダルシリカやヒュームドシリカから製造された酸化ケイ素粉末などが好ましい。なお、これらの粉末は2種類以上混合して使用してもよい。

【0058】[複合粉末、複合粉末混合物の製造方法] 本発明の複合粉末は、平均一次粒径が0.01~10μmのヘマタイト( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を主成分とする酸化鉄を、例えば水素含有ガス中、200~700°Cで、1分~3時間加熱還元して製造される。200°C未満では、ヘマタイト粉末の還元が遅くなり、複合粉末の生産性が低下し、700°Cを超えると還元した鉄粉末が焼結して粒径が大きくなる。還元によって得られる複合粉末は、平均一次粒径が0.01~10μmであり、粒子表面の一部または全部にマグネタイト相が露出し、残部は0価の鉄( $\text{Fe}^0$ )である。還元温度が570°C以上の高温であると、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の他、ウスタイト( $\text{FeO}$ )が生成し、小粉末である非鉄無機化合物中の元素の一部が、該小粉末に接する複合粉末表面のマグネタイト相に拡散し、鉄の一部を置換した酸化鉄が存在することもあり得る。ここで言う、鉄の一部を置換した酸化鉄の例としては、小粉末である非鉄無機化合物としてケイ酸塩を用いた場合の、加熱還元中に生じるファイアライト( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )などが挙げられる。

【0059】還元温度が200°C未満であると、還元反応速度が遅くなり、逆に還元温度が700°Cを超えると共存するウスタイトが増加し、マグネタイトの比率が低下する上、生成した複合粉末の焼結が進行する。好ましい還元温度は、十分な反応速度で還元が進行し、平衡状態で $\alpha-\text{Fe}$ とマグネタイトの2相が共存する300~570°Cである。また還元時間が1分未満の場合、還元が不十分で $\alpha-\text{Fe}$ の存在比率が低い。逆に還元時間が3時間を超えると、還元が進みすぎ、複合粉末中の酸化鉄がX線回折による検出限界以下まで減少するうえ、生成した複合粉末の焼結が進行する。好ましい還元時間は5分~1時間である。

【0060】還元性ガスとして一酸化炭素ガスを用いる

場合は、還元温度は300~900°Cであるのが好ましい。300°C未満では、ヘマタイト粉末の還元が遅くなり、複合粉末の生産性が低下し、900°Cを超えると還元した鉄微細粉末が焼結して粒径が大きくなるからである。なお、一酸化炭素ガスを用いる場合は、ヘマタイト粉末と誘電体粉末を収容した還元反応容器内に一酸化炭素ガスを供給してもよいし、あるいはヘマタイト粉末と誘電体粉末を収容した還元反応容器内にコークスと炭酸カルシウムを投入して、コークスと炭酸カルシウムの反応によって発生する一酸化炭素ガスを用いてもよい。また、一酸化炭素ガス中にメタン、エタンなどの還元性炭化水素を含んでもよい。

【0061】複合粉末中のマグネタイト相の存在量は、加熱還元時の還元温度と還元時間によって制御される。すなわち、還元温度を低く、および／または、還元時間を短くすることで、マグネタイト相の存在量を増加させることができ、還元温度を高く、および／または、還元時間を長くすることで還元を加速させ、マグネタイト相の存在量を低下させ、鉄単相を得ることも可能である。複合粉末を有機ハロゲン化合物の還元に使用する場合は、該複合粉末中のマグネタイト相の存在量は、X線回折による、 $\alpha$ -Feに対するマグネタイトの回折強度比で0.001~5.0の範囲であり、好ましくは0.01~5.0、特に好ましくは0.5~1.5の範囲である。もちろん、用途によっては、この比率に限定されることはない。

【0062】該回折強度比を得るための好適方法の第一は、ヘマタイトの加熱還元が100%完了し、鉄単相となる以前に停止させることである。還元の進行程度は、予め還元温度における原料水素の露点 $T_d^i$ を測定し、ヘマタイト還元中の排気水素中の露点 $T_d$ を観測することによって知ることができる。すなわち、ヘマタイトの加熱還元が完了する以前の段階では、還元によって発生する水の発生により、 $T_d$ が $T_d^i$ より高くなる。そこで、 $T_d > T_d^i$ である間に反応を中断させればよい。

【0063】該回折強度比を得るための好適方法の第二は、 $T_d > T_d^i$ で還元を終了し、ヘマタイトを100%還元して鉄単相とした後、水素ガスを一旦遮断し、不活性ガスと置換した後、鉄、マグネタイトの2相平衡共存領域である570°C以下の温度で、酸素含有ガスで鉄粒子を酸化して、マグネタイト相の比率を上げることによって行う。

【0064】ヘマタイトの還元の際に、非鉄無機化合物の極微粉末を存在させると、得られる複合粉末の表面に極微粉末が原子の固相拡散によって表面に接合して付着した複合粉末混合物が得られる。またヘマタイトの還元の際に、非鉄無機化合物の小粉末を存在させると、得られる複合粉末が小粉末の表面に原子の固相拡散によって接合付着した複合粉末混合物が得られる。

【0065】また非鉄無機化合物の極微粉末および非鉄

無機化合物の小粉末を存在させてヘマタイトの還元を行えば、小粉末の表面に複合粉末と極微粉末が付着した構造の複合粉末混合物が得られる。もちろん、極微粉末と小粉末を還元時に段階的に存在させ、逐次的に付着させてもよい。なお、ヘマタイトを還元した後、急激な酸化による発熱や発火を防止するために、得られた複合粉末の表面を、酸素含有率の低い弱酸化性ガス雰囲気中で僅かに酸化するのが好ましい。

【0066】[土壤などの浄化方法] 本発明の複合粉末または複合粉末混合物が適用できる有機ハロゲン化合物は分子中に塩素などのハロゲンが結合したものであり、例えば、トリクロロエチレン(TCEと略記する)がある、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロメタン、四塩化炭素等の揮発性の有機ハロゲン化合物が主であるが、PCB、ダイオキシン等も対象とできる。有機ハロゲン化合物は通常タンク、排水溝等から漏洩し、土壤に浸透して滞留するが、一部は土壤水分や地下水に僅かずつ溶解して存在し、他の一部は土壤中、空気中に気体で存在する。

【0067】有機ハロゲン化合物は複合粉末により還元されて、非ハロゲン化合物のような無害な化合物とハロゲン化水素に変わる。例えばTCEは複合粉末表面で電子を受け取り(還元され)、 $\beta$ 脱離によりクロロアセチレンなどの中間体を経由して、アセチレンのような塩素を含まない化合物に変化して無害化される。あるいは、さらに還元が進む場合もあるが、いずれにしても複合粉末表面で電子を受け取る(還元される)ことを契機として反応が進み、結果として無害な化合物に変化する。

【0068】本発明の複合粉末は微細であり、しかも表面の一部または全部にマグネタイトが露出しているので、微細であるにも係わらず凝集が少なく、比表面積が大きく、有機ハロゲン化合物の還元能力が大きい。そのため、汚染土壤などの浄化のための使用量の低減が可能になる。

【0069】また、微粒粉末が付着した複合粉末混合物は、複合粉末同士の焼結がより防止されるので、上記効果が一層効果的に發揮される。また、小粉末に付着した複合粉末混合物は、複合粉末同士の焼結・凝集が一段と防止され、かつ比表面積を格別に大きくすることができるので、上記効果が一層効果的に発揮される。また粒径が大きいため、作業性がよい。小粉末に複合粉末と極微粉末が付着した場合には、それぞれの効果が相加的に発現される。

【0070】本発明の複合粉末または複合粉末混合物は、従来公知の方法で、汚染土壤、汚染地下水、汚染空気に適用される。例えば、汚染土壤および／または汚染地下水に対しては、複合粉末または複合粉末のスラリーを散布、混合、圧入等の手段により適用し、複合粉末と

有機ハロゲン化合物が接触するようにすればよい。土壤の含水率は40質量%以上であるのが好ましい。その際、還元促進物質などを併用してもよい。

【0071】掘削された汚染土壤に適用する場合も同様に、含水率、土質、土圧などを考慮して複合粉末、複合粉末混合物またはこれらのスラリーを散布、混合、圧入等の手段により適用し、複合粉末と有機ハロゲン化合物が接触するようにすればよい。掘削土壤が粘性で大粒径の場合は、土壤を予め粉碎して小粒径にしてから、複合粉末または複合粉末混合物を適用するのが好ましい。複合粉末または複合粉末混合物を添加した透過性の地中の層に地下水を通過させてよい。

【0072】複合粉末または複合粉末混合物の土壤、地下水に対する使用量は、汚染土壤の無害化処理方法のタイプ、汚染度合い等により適宜決定されるが、(1)汚染土壤、汚染地下水を現場で直接処理する方法の場合も、(2)汚染地下水を現場から汲み上げて(抽出)処理する方法の場合も、(3)汚染土壤を掘削して処理する方法の場合も一般的には0.1~10質量%、好ましくは0.5~5質量%である。

【0073】本発明の複合粉末または複合粉末混合物を汚染空気に適用する場合は、例えば、複合粉末または複合粉末混合物を入れた容器に該空気を通過させ、接触されればよい。その場合、複合粉末表面が湿潤されている必要があるが、吸着水があれば良く、単分子層以上の水分子層が形成されているのが好ましい。空気の湿度は50%以上であるのが好ましい。容器には、複合粉末または複合粉末混合物の他に充填剤、還元促進物質などを混合してもよい。

【0074】[電波吸収体]種々の形状を有する磁性材料(例えば、電波吸収体)を製造する場合は、複合粉末または複合粉末混合物にゴムおよび/または樹脂を混合して成形する。成形は加圧成形、射出成形、シート成形などの従来から公知の成形方法による。樹脂はポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、エチレン-酢酸ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が好ましい。ゴムはウレタンゴム、シリコーンゴムなどが好ましく、アクリル系エラストマー、スチレン-ブタジエン系エラストマーでも差し支えない。

【0075】また、複合粉末または複合粉末混合物を有機溶媒と混合して塗料化し、建物、容器、ケースなどの内壁や外壁に塗装して用いることもできる。このようにして製造した磁性材料は、数GHzの高周波域で安定した透磁率や電磁波減衰率が得られる。

【0076】本発明の複合粉末または複合粉末混合物の用途は前記に限定されない。例えば、硝酸の形態である窒素などの還元剤としても有効である。

【0077】

【実施例】[発明例1~23、比較例1~3]

[複合粉末の製造]表1に示す平均一次粒径のヘマタイト粉末、表1に示す平均一次粒径の極微粉末、および表1に示す平均一次粒径の小粉末を、表1に示す割合で混合し、下記する条件(還元温度、還元時間、露点)で水素還元をし、あるいはさらに、下記する条件(温度、酸素分圧、酸化時間)の酸素酸化を行い(製法1~4)、あるいは、下記する条件で一酸化炭素還元を行い、その後、水素還元によって残存する炭材を除去し、下記する条件(温度、酸素分圧、酸化時間)の酸素酸化を行ない(製法5)、極微粉末が付着した、および/または小粉末に付着した複合粉末を得た。表1に還元停止時の排気水素中の露点と、酸化後の複合粉末のX線回折強度比を示した。

【0078】製法1: バッチ炉内で、原料ヘマタイト50gを、水素中、450°Cで還元した。予め測定した450°Cでの水素の露点は-30°Cであった。排気管の途中に露点計を配置し、露点が-30°C以上の状態で還元を停止し、水素を遮断した後、不活性ガスに置換し、冷却した。常温に冷却された粉末に、5vol%の酸素含有窒素を2時間当てた後、炉から取り出した。

【0079】製法2: バッチ炉内で、原料ヘマタイト50gを、水素中、450°Cで還元した。予め測定した550°Cでの水素の露点は-30°Cであった。排気管の途中に露点計を配置し、露点が-30°Cの状態で還元を停止し、水素を遮断した後、不活性ガスに置換し、冷却した。常温に冷却された粉末を、10vol%酸素含有窒素ガス中に6~24時間放置した後、炉から取り出した。

【0080】製法3: バッチ炉内で、原料ヘマタイト50gを、水素中、550°Cで還元した。予め測定した550°Cでの水素の露点は+30°Cであった。排気管の途中に露点計を配置し、露点が+10°C以上の状態で還元を停止し、水素を遮断した後、不活性ガスに置換し、冷却した。常温に冷却された粉末に、徐々に空気を当て、炉から取り出した。

【0081】製法4: バッチ炉内で、原料ヘマタイト50gを、水素中、550°Cで還元した。予め測定した550°Cでの水素の露点は+30°Cであった。排気管の途中に露点計を配置し、露点が-30°Cの状態で還元を停止し、水素を遮断した後、不活性ガスに置換し、冷却した。常温に冷却された粉末を、5vol%酸素含有窒素ガス中に200°Cで5分~2時間放置した後、冷却し、炉から取り出した。

【0082】製法5: 原料ヘマタイト100gと、質量比で5対1のコークス粉および炭酸カルシウムの混合物を図1に示すように、同心円状に円筒容器に充填した。バッチ炉内で、該容器を850°Cに加熱しつつ、発生する一酸化炭素ガスをモニターし、一酸化炭素ガスの発生が停止するまで還元を行なった。その後、ヘマタイト還元粉を550°Cで30分間還元し、炭材を除去しつ

つ、水素の露点が-30°Cの状態で還元を停止し、水素を遮断した後、不活性ガスで置換し、冷却した。常温に冷却された粉末を、5 vol %酸素含有窒素中に常温で放置した後、炉から取り出した。

【0083】[複合粉末の構造] 還元、または還元-酸化して得られた複合粉末について、X線回折を行い、相の同定を行った。 $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe、酸化鉄の最強ピークの回折強度比 ( $\alpha$ -Feに対する強度比) を求めた。また、極微粉末および/または小粉末と鉄粉との付着状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) で確認した。また、各粉末の平均一次粒径はSEM写真から求めた。

#### 【0084】[複合粉末の性能/還元剤]

(1) 100mlのガラスバイアル瓶に40mg/lの炭酸カルシウム、80mg/lの亜硫酸ナトリウム、および5mg/lのTCEの水溶液50mlを入れ、さらに複合粉末(複合粉末混合物)5gを入れ、フッ素樹脂シール付きのブチルゴム栓とアルミキャップを用いて封入した。23±2°Cに管理した恒温室内で、該バイアル瓶の鉛直軸方向に180rpmで震とうした。震とう開始後、所定時間毎に

それぞれの瓶のヘッドスペースのTCEガスの濃度をガス検知管を用いて分析し、TCE水溶液中の濃度を算出した。一度開栓した瓶はその後の分析には供しなかった。横軸に震とう時間(反応時間)、縦軸にTCE濃度をプロットし、初期濃度の半分の濃度になるまでの時間(hr)で、還元能力を評価した。結果を表1に示した。

【0085】(2) 40gのローム層土壤にTCE水溶液を加え、100mg/kgのTCE汚染土壤を調製し、この土壤に、質量比1%の複合粉末を混合した。得られた土壤を、120mlのガラスバイアル瓶に封入した。該瓶を、23±2°Cに管理した恒温室内に保管し、所定時間毎に瓶のヘッドスペースのTCEガスの濃度をガスクロ/質量分析計を用いて分析した。複合粉末を添加していない土壤の濃度に対する、複合粉末を添加した土壤の濃度比をTCE残存率と見なし、保管(反応)を開始してから3日後の残存率で評価した。

#### 【0086】

【表1】

表 1

	原 料 粉			極 微 粉 末			小 粉 末			複合 粉 末 の 製 法	還元 終了 時 間 hr	複合 粉 末 の 酸 化 時 間 hr	複合粉末のX線回折強度比					TCE分解性能	
	種類	平均 一 次 粒 径 $\mu\text{m}$	配 合 比 率 %	種類	平均 一 次 粒 径 $\mu\text{m}$	配 合 比 率 %	種類	平均 一 次 粒 径 $\mu\text{m}$	配 合 比 率 %				$\alpha$ - Fe	$\gamma$ - Fe	マグ ネタ イト	フ ア リ テ ト	ウ ス タ イ ト	水溶液 での半 減時間 hr	土壤中 の残存 率 %
比較例1 フライス 鉄粉	フライス 鉄粉	75	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	0	0	0	0	70	50
比較例2 ナ-用 マグタイト	ナ-用 マグタイト	0.3	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	1.0	0	0	時間超	100
比較例3 ヘマタイト	ヘマタイト	0.3	100	—	—	—	—	—	—	2	-30	0	1.0	0	0	0	0	時間超	80
発明例1 ヘマタイト	ヘマタイト	0.6	100	—	—	—	—	—	—	2	-30	12	1.0	0	0.02	0	0	20	5
発明例2 ヘマタイト	ヘマタイト	0.05	100	—	—	—	—	—	—	1	20	0	1.0	0	1.1	0	0	6	5
発明例3 ヘマタイト	ヘマタイト	0.6	100	—	—	—	—	—	—	1	60	0	1.0	0	9.0	0	0	36	5
発明例4 ヘマタイト	ヘマタイト	0.3	95	コロイダルシリカ	0.02	5	—	—	—	2	-30	6	1.0	0	0.02	0.01	0	32	3
発明例5 ヘマタイト	ヘマタイト	0.3	95	コロイダルシリカ	0.02	5	—	—	—	1	0	0	1.0	0	0.7	0.01	0	8	2
発明例6 ヘマタイト	ヘマタイト	0.3	98	カーボブラック	0.01	2	—	—	—	2	-30	12	1.0	0	2.6	0	0	24	6
発明例7 ヘマタイト	ヘマタイト	6.3	98	カーボブラック	0.01	2	—	—	—	1	50	0	1.0	0	8.1	0	0	40	6

\* X線回折強度比は $\alpha$ -Feに対する値

#### 【0087】

【表2】

表 1 (つづき)

	原料粉			極微粉末			小粉末			複合粉末の製法	還元終了時の露点℃	複合粉末の酸化時間hr	複合粉末のX線回折強度比					TCE分解性能				
	種類	平均一次粒径μm	配合比率%	種類	平均一次粒径μm	配合比率%	種類	平均一次粒径μm	配合比率%				α-Fe	γ-Fe	マグネタイト	ファイアライト	ウスタイト	水溶液での半減時間hr	土壌中の残存率%			
発明例8	ヘマタイト	0.3	98	黒鉛化かんプラック	0.02	2	-	-	-	2	-30	2	1.0	0	0.06	0	0	26	5			
発明例9	ヘマタイト	0.3	98	黒鉛化かんプラック	0.02	2	-	-	-	1	60	0	1.0	0	0.55	0	0	16	2			
発明例10	ヘマタイト	0.3	94	コイタシリカ	0.02	5	-	-	-	2	-30	24	1.0	0	1.10	0.01	0	11	5			
発明例11	ヘマタイト	0.3	94	コイタシリカ	0.02	5	-	-	-	1	30	0	1.0	0	9.0	0.01	0	34	5			
発明例12	ヘマタイト	0.4	99	カーボンプラック	-	-	-	-	-	25	1	4	-30	1	1.0	0	2.1	0.01	0	16	5	
発明例13	ヘマタイト	0.4	99	カーボンプラック	-	-	-	-	-	25	1	1	25	0	1.0	0	5.3	0.01	0	23	2	
発明例14	ヘマタイト	0.3	90	-	-	-	-	-	-	天然黒鉛	5	10	2	-30	12	1.0	0	1.8	0	0	29	2
発明例15	ヘマタイト	2.1	90	-	-	-	-	-	-	天然黒鉛	5	10	1	25	0	1.0	0	6.3	0	0	37	3
発明例16	ヘマタイト	0.3	70	コイタシリカ	0.02	5	天然黒鉛	30	25	4	-30	0.5	1.0	0	0.95	0	0	0	21	2		
発明例17	ヘマタイト	0.3	70	コイタシリカ	0.02	5	天然黒鉛	30	25	3	10	0	1.0	0	2.0	1	0	16	2			

\* X線回折強度比は  $\alpha$ -Fe に対する値

## 【0088】

【表3】

表 1 (つづき)

	原料粉			極微粉末			小粉末			複合粉末の製法	還元終了時の露点℃	複合粉末の酸化時間hr	複合粉末のX線回折強度比					TCE分解性能	
	種類	平均一次粒径μm	配合比率%	種類	平均一次粒径μm	配合比率%	種類	平均一次粒径μm	配合比率%				α-Fe	γ-Fe	マグネタイト	ファイアライト	ウスタイト	水溶液での半減時間hr	土壌中の残存率%
発明例18	ヘマタイト	0.3	19	コイタシリカ	0.02	5	ゼオライト	80	80	4	-30	0.5	1.0	0	0.90	0.03	0	25	5
発明例19	ヘマタイト	0.3	19	コイタシリカ	0.02	0.5	ゼオライト	80	80	3	21	6	1.0	0	0.50	0.01	0	39	5
発明例20	ヘマタイト	0.3	35	コイタシリカ	0.02	4.5	ゼオライト	80	30	5	-30	2.0	1.0	0	3.10	0.02	0	44	5
発明例21	ヘマタイト	8.3	35	コイタシリカ	0.02	4.5	ゼオライト	80	30	8	40	0	1.0	0	8.0	0.01	0	51	6
発明例22	15%Ni-ヘマタイト	0.6	95	コイタシリカ	0.02	5	天然黒鉛	50	60	1	40	0	1.0	1.0	21.0	0.01	0	22	5
発明例23	ヘマタイト	0.5	40	-	-	-	ゼオライト	80	60	3	20	0	1.0	0	1.6	0.05	0	31	5

\* X線回折強度比は  $\alpha$ -Fe に対する値

## 【0089】[発明例24]

[複合粉末の製造] 平均粒径0.3 μmのヘマタイトを環状炉内で、露点-40°Cの水素中、550°Cで還元した。還元中、発生する水分量の変化を把握するため、環状炉内の露点を露点計で測定した。露点はヘマタイトの還元時に発生する水分によって、一旦上昇するが、反応の終了時は-40°Cに収束するため、これを反応終了とみなした。その後、炉を常温まで冷却した後、雰囲気を

一旦窒素に置換し、さらにその後、5 vol %酸素-窒素に再置換し、得られた金属粉末の表面を僅かに酸化させ、マグネタイトを形成させ、複合粉末を得た。

【0090】[複合粉末の性能/電波吸収体] 得られた複合粉末の空気透過法による平均一次粒径は0.55 μmであった。粉末のX線回折パターンを測定し、マグネタイトが0.2 vol %、残部が  $\alpha$ -Fe 単相であることが確認された ( $\alpha$ -Fe に対するマグネタイトの強度比

=0.002)。複合粉末の磁化を振動試料式磁束計により、800kA/mで測定した。

【0091】複合粉末にエポキシ樹脂を1.25質量%、ステアリン酸亜鉛を0.25質量%混合し、外径12mm、内径8mm、厚さ2mmのリング状に成形した後、樹脂を180°Cで熱硬化させて、圧粉磁心を得た。圧粉磁心の比初透磁率は、インピーダンスアナライザによって複素インピーダンスを測定することによって求めた。測定周波数は10kHz～1GHzとし、10kHzでの比初透磁率( $\mu_{ri}/\mu_0 : 10k$ )と、これが8割まで減少する周波数(臨界周波数 $f_{cr}$ )を測定した。以上の測定結果を表2に示した。比較のため、市販のカルボニル鉄粉(平均粒径3.00μm)についても同様に成形し、測定した。結果を表2に合わせて示す。

【0092】粉末の磁化は、どちらも純鉄の磁化の値(2.1580Wb/m<sup>2</sup>)と同等であり、磁気的に純鉄であることが確認された。圧粉磁心とした場合、同一密度で比較すると、発明例24の複合鉄粉の方が、カルボニル鉄粉よりも僅かに比初透磁率が低いが、臨界周波数は高く、高周波域まで比初透磁率が安定であることが確認された。

#### 【0093】[発明例25～31]

[複合粉末の製造]表3に示す平均一次粒径のヘマタイト粉末と非鉄無機化合物(誘電体)粉末とを各質量比で混合した。この混合粉末を、箱型炉中、表3に示す条件で水素ガス還元し、室温まで冷却した後、5Vol%酸素-窒素混合ガス中で2時間酸化した。得られた粉末をX線回折し、観測された各相の最大ピークの比より、各相の体積比を求めた。結果を表3に示した。いずれの複合粉末も、α-Fe、マグネタイト、非鉄酸化物が主相であり、非鉄酸化物のごく一部が鉄化合物となっていた。これより、還元により、非鉄酸化物はほとんど還元されず、ヘマタイトが選択的に還元されたことが確認された。つぎに、SEM-EDXより鉄粉と非鉄粉末を識別しつつ、各々の平均一次粒径を測定した、結果を表3に示した。

【0094】[複合粉末の性能/電波吸収体]つぎに、得られた複合粉末をエチレン-酢酸ビニル樹脂と各質量比で混合し、0.5mm厚さのシートとし、1.8～18GHzでの電磁波の減衰率を測定した。表3より、発明例25～31では、良好な電磁波の減衰率が得られた。

#### 【0095】

#### 【表4】

表 2

	複合粉末の性状		圧粉磁心の特性		
	平均一次粒径 (μm)	$\sigma_{800k}$ (Wb/m <sup>2</sup> )	密度 (kg/m <sup>3</sup> )	比初透磁率 $\mu_{ri}/\mu_0 : 10k$	$f_{cr}$ (MHz)
発明例24	0.55	2.13	6.54	35	55
比較例4	3.00	2.14	6.56	40	32

#### 【0096】

【表5】

表 3

	ヘマタイト		非鉄無機化合物		還元時間 hr	還元温度 °C	複合粉末の酸化時間 hr	複合粉末のX線回折結果(体積分率%)					電磁波減衰率	X線強度比*			
	平均一次粒径 μm	配合比率 質量%	種類	平均一次粒径 μm				α-Fe	マグネタイト	ウスタイ	複酸化物	非鉄無機酸化物					
発明例25	0.5	100	-	-	0	2.0	550	12	99.8	0.2	0.1	-	-	良好 0.002			
発明例26	1.1	70	酸化チタン**	0.2	30	2.0	550	0	65.3	0.2	0	酸化チタン**	35.5	良好 0.003			
発明例27	1.1	50	酸化チタン**	0.2	50	2.0	550	0	45.5	0.3	0	酸化チタン**	54	良好 0.007			
発明例28	1.1	50	酸化チタン**	0.2	70	1.5	550	6	45.5	0.3	0	酸化チタン**	73.3	良好 0.007			
発明例29	0.6	50	酸化チタン**	0.2	50	1.5	550	0	43.7	0.7	0	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	0.5	良好 0.016			
発明例30	2.3	50	酸化アルミニウム	0.1	50	1.5	550	12	46.1	0.8	0	Fe <sub>2</sub> AlO <sub>5</sub>	0.1	良好 0.017			
発明例31	0.8	50	酸化タリウム	0.15	50	1.5	550	0	45.3	0.9	0	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	0.1	良好 0.019			

\* X線回折強度比はα-Feに対する値

\*\* 酸化チタンはアナターゼ型

#### 【0097】

【発明の効果】有機ハロゲン化合物の脱ハロゲンに使用

される従来の鉄粉に比べ、比表面積が大きく、活性サイトが多いので、脱ハロゲン化速度が早く、活性が長期間持続する。よって、汚染土壤、汚染地下水、汚染空気の浄化の実用化に適している。また、高周波帯で使用する磁性材料として使用できる複合粉末を得ることができ。該複合粉末を用いて成形した磁性材料は、高周波帯で安定した透磁率や電磁波減衰率を安定して維持できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製法5において、ヘマタイトと、コークス粉および炭酸カルシウムの混合粉を円筒容器に充填した状態を示す見取り図。

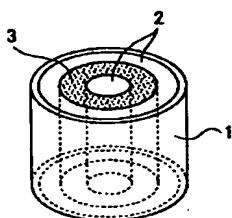
## 【符号の説明】

1 : 円筒容器

2 : ヘマタイト

3 : コークス粉および炭酸カルシウムの混合粉

【図1】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-コ-ト' (参考)
B 2 2 F	1/02	B 2 2 F 9/22	G 4 K 0 1 8
		C 0 1 G 49/08	Z 5 E 3 2 1
	9/22	C 0 2 F 1/58	A
		1/70	Z
C 0 1 G	49/08	H 0 5 K 9/00	M
C 0 2 F	1/58	B 0 9 B 3/00	3 0 4 K
	1/70		Z A B
H 0 5 K	9/00		

## (72) 発明者 中丸 裕樹

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

## (72) 発明者 中村 由紀子

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

## (72) 発明者 高城 重彰

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

## (72) 発明者 宇波 繁

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

## (72) 発明者 斎藤 慎悟

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内

F ターム(参考) 4D004 AA41 AB06 CA37 CC11 DA03

DA20

4D038 AA01 AA08 AB14

4D050 AA01 AA12 AB19 BA02

4G002 AA04 AA06 AB01 AD04 AE02

AE05

4K017 AA04 AA06 BA06 BB06 BB17

CA07 DA02 DA09 EH19 FB05

4K018 BA14 BB04 BC28 BC33 BD05

BD10

5E321 BB33 BB53 GG11